I. Beiträge zum Studium der Quellung.
II. Oxydation von Kobaltosalzen mit gasförmigem Fluor.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel,

vorgelegt von

Herbert Wolfmann

aus Berlin-Steglitz.

Basel 1926.

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Spezialdruckerei für Dissertationen.

I. Beiträge zum Studium der Quellung.
II. Oxydation von Kobaltosalzen mit gasförmigem Fluor.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel,

vorgelegt von

Herbert Wolfmann

aus Berlin-Steglitz.

Basel 1926.

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Spezialdruckerei für Dissertationen.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren

Professoren Fr. Fichter und Bernoulli.

Basel, den 11. Mai 1926.

H. Rupe,
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0143

I. Beiträge zum Studium der Quellung.

Einleitung.

Eine Reihe von Vorgängen, die, tiefer betrachtet, sicher verschiedener Natur sind, aber doch auf einheitlichen Ursachen beruhen, wie sie die moderne Atomtheorie im Zusammenhang mit der elektrostatischen Deutung der Valenzkräfte beginnt verstehen zu lehren, werden als „Hydratation", „Hydrophilie", „Quellung" in der Kolloidchemie bezeichnet. Es sind dies Vorgänge oder Zustände, bei denen entweder die Kolloidteilchen oder Gele oder Kristallaggregate, die Gelnatur haben, Wasser aufnehmen oder aufgenommen haben.

Zu ähnlichen Anschauungen ist man auch in der physikalischen Chemie gezwungen, um die Abweichungen der Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Ionen von der theoretisch berechneten zu erklären. Es mag jedoch aufmerksam gemacht werden auf den Unterschied zur Quellung, bei der nicht allein Anlagerung von Wasser statthat, sondern dieses auch in die disperse Phase selbst eindringt. In der kolloidchemischen Literatur wird nämlich auch jene Quellung als Hydratation bezeichnet, die sich auf die Kolloidteilchen innerhalb einer Lösung bezieht.

Es ist zunächst versucht worden, die Flockung des Kongorubins in Parallele zu stellen mit der hydratisierenden Wirkung organischer Salze. Die weitere Fragestellung galt dann, da die amorphen Gele besonders schwer zu übersehende Verhältnisse bieten, einem Gel mit Kristallstruktur, wie es die Zellulose darstellt. Hier war beabsichtigt, die Quellbarkeit der Zellulose in ihrer Abhängigkeit von organischen Zusätzen verschiedener

chemischer Konstitution zu prüfen. Es ergab sich aber die Notwendigkeit, methodisch und nach verschiedenen Richtungen hin nach einem brauchbaren Modell zu suchen. Es gelingt einerseits leicht, Zellulose in einer Form zu gewinnen, in der sie Wasser aufnimmt und dabei ihre Kohäsionseigenschaften, deren Veränderung als Maß für die Wasseraufnahme benutzt werden sollte, sehr stark verändert, wie bei der Kunstseide. Aber es hat sich gezeigt, daß der Einfluß des Wassers allein so erheblich ist, daß die Wirkung der Zusätze sich nicht in genügend stark meßbarer Weise ausdrückt. Als anderer Weg, um demselben Problem nahe zu kommen, schien der möglich, die Mercerisation bei Gegenwart von Zusätzen zu prüfen. Hier ergab sich, daß Zusätze in hohen Konzentrationen notwendig sind, ohne daß dabei aber in merkbarer Weise, wenige Fälle ausgenommen, die Kohäsion beeinflußt wird. Da nur ein Weg erfolgreich erschien, der eine genügend scharfe Messung der Unterschiede gestattete, sind in dieser Arbeit zunächst methodische Vorarbeiten zur Bearbeitung des oben angegebenen Themas angestellt worden, um seine künftige experimentelle Prüfung vorzubereiten.

Erster Teil.

Versuche in kolloiden Lösungen (Zusatz von Salzen organischer Säuren zu Kongorubin), um den Schwellenwert der Flockung (Farbumschlag) zu bestimmen.

Die für die nachstehenden Versuche verwandte Methode hat W. Ostwald[1] angegeben. Sie beruht auf der Eigenschaft des Kongorubins (wie auch anderer Farbstoffe), mit Elektrolyten, und zwar nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Neutral-

[1] Kolloidchemische Beihefte 10, p. 184 ff. und 198 ff.

salzen (bei diesen allerdings langsamer), bei der Flockung, also einer Veränderung des Dispersitätsgrades, die Farbe zu ändern, in diesem Fall von Rot nach Blau umzuschlagen.

Diese Dispersitätsveränderung führt schließlich zur Ausflockung des Farbstoffes. Freundlich[1] glaubt, sie hauptsächlich elektrischen Vorgängen an der Oberfläche der hydrophoben Teilchen zuschieben zu können. Die vorhandene Ladung der Teilchen wird durch die zugesetzten, entgegengesetzt geladenen Ionen aufgehoben; sie treten dann zu Flocken zusammen. (Doch finden auch Umladungen statt, so daß aus einem negativen Sol ein positives wird und umgekehrt[1].)

Nach Freundlichs Ansicht kommt hierbei aber auch eine Anziehungskraft zur Geltung, die auf der Kristallisation oder Adsorption ähnliche Erscheinungen zurückzuführen sein wird, und deren Wesen uns noch unbekannt ist.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Es wurden die nachstehenden Natriumsalze benutzt, die zum Teil direkt in der Form verwendet wurden, wie sie die Firma C. A. F. Kahlbaum als „reine" Präparate liefert, zum Teil durch Neutralisation der Säuren mit Natronlauge dargestellt und durch Kristallisation gereinigt wurden. Das Farbstoffsol wurde hergestellt mit Kongorubin von der Firma A.-G. für Anilinfabrikation (Agfa) und vor der Verwendung abgekochtem destillierten Wasser in 0,01%iger Lösung.

Von diesem Sol wurden in 10 Reagensgläser, die vorher gut gereinigt waren, je 5 ccm hineinpipettiert. Daneben wurden in weiteren 10 Gläsern die Salzlösungen in Abstufungen von $^2/_{10}$, $^2/_{20}$, $^2/_{30}$, $^2/_{40}$, $^2/_{50}$, $^2/_{60}$, $^2/_{70}$, $^2/_{80}$, $^2/_{90}$, $^2/_{100}$ Molarität, bzw. darüber hinausgehend hergestellt.

Je 5 ccm dieser Lösungen wurden zu den abgemessenen Mengen (5 ccm) des Kongorubinsols pipettiert und durchgemischt. Es stellte sich teilweise sofort, teilweise erst nach einigen Stunden Farbumschlag bzw. Flockung ein. Die Beobachtungs-

---

[1] Grundriß der Kolloidchemie, 1924, p. 103 f.

zeit wurde daher auf genau 3 Stunden begrenzt, weil sich das Resultat nach dieser Zeit nur wenig, d. h. in ca. 24 Stunden erst merklich änderte.

In den einzelnen Mischungen waren nach den obigen Angaben eine 0,005% Kongorubin- und $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{30}$ usw. mol. Salzlösung. Stellte sich nun z. B. bei $^1/_{20}$ mol. Salzlösung gerade noch Farbumschlag, dagegen nicht mehr bei $^1/_{30}$ mol. Lösung ein, dann wurde der Versuch mit $^1/_{25}$ mol. Lösung wiederholt, um die Flockungs„schwelle" möglichst genau festzulegen.

Die Versuche sind, wie auch W. Ostwald[1] fand, sehr von der Temperatur abhängig. Die Flockung ist am stärksten in der Kälte, bei Temperaturen etwa von 30—40° an ist sie je nach Stärke der Salzlösung reversibel. Allerdings geht dann die Farbe des Kongorubins nach dem Erkalten zumeist in eine andere als die Ausgangsfarbe über.

Zur Erzielung möglichst guter Vergleichswerte wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt:

1. Versuche bei Zimmertemperatur: ca. 17°;
2. Versuche bei ungefähr 0°.

Die letzteren haben sich als vorteilhafter erwiesen, weil durch die Kälte auch die Flockungsdauer wesentlich herabgesetzt wurde.

Hatte bei den Versuchen bei Zimmertemperatur die Flockung nach etwa 3 Stunden einen gewissen Abschluß erreicht, so stellte sich dieser bei den Versuchen bei 0° schon nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden ein. Doch wurden auch hier der Einheitlichkeit wegen die Ergebnisse erst nach 3 Stunden festgestellt.

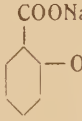
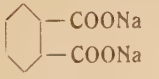
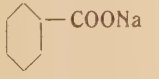
Wenn hier des öfteren von „Flockung" und „Farbumschlag" im selben Sinne die Rede ist, so mag auf das oben Gesagte hingewiesen werden, daß jeder Farbumschlag nach einer gewissen Zeit in Flockung übergeht. Beide Vorgänge sind also in bezug auf die Koagulationswirkung der Salze gleich zu bewerten.

---

[1] Kolloidchemische Beihefte 10, p. 230.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 1. Versuche bei Temperaturen um 17°.

Na-Salz der	Formel	Schwelle bei Normalität der Salzlösung
1. Ameisensäure	$H \cdot COONa$	$^1/_{20}$
2. Essigsäure	$CH_3 \cdot COONa$	$^1/_{15}$
3. Buttersäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COONa$	$^1/_{15}$
4. Valeriansäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COONa$	$^1/_{15}$
5. Nonylsäure	$C_9 \cdot H_{17} O_2 \cdot Na$	$^1/_{15}$
6. Malonsäure (2basisch)[1]	$CH_2(COONa)_2$	$^1/_{30}$
7. Bernsteinsäure (2basisch)	$CH_2 \cdot COONa$ $CH_2 \cdot COONa$	$^1/_{30}$
8. Maleinsäure (2basisch)	$COONa \cdot C \cdot H$ $\parallel$ $COONa \cdot C \cdot H$	$^1/_{30}$
9. Fumarsäure (2basisch)	$COONa \cdot C \cdot H$ $\parallel$ $H \cdot C \cdot COONa$	$^1/_{30}$
10. Salicylsäure		$^1/_{45}$
11. Phtalsäure		$^1/_{30}$
12. Benzoesäure		$^1/_{15}$

[1] Da man die Flockung der Wirkung von Ionen zuschreibt, hat man bei mehrbasischen Salzen die vermehrte Dissoziationsmöglichkeit zu berücksichtigen. Man bezieht dann allgemein nicht auf Molarität, sondern auf $^1/_2$ mol., $^1/_3$, $^1/_4$ usw. entsprechend dem Äquivalentgewicht. Die angegebenen Zahlen sind bereits mit dem entsprechenden Faktor multipliziert (bei 2basischen Salzen mit $^1/_2$ usw.), um einen Vergleich zu ermöglichen.

Tabelle 2. Versuche bei 0°.

a) Fettsaure Salze.

Na-Salz der	Formel	Schwelle bei Normalität der Salzlösung	V_m [1]	100 K
1. Ameisensäure	$H \cdot COONa$	$^1/_{55}$	37,4	0,0214
2. Essigsäure	CH_3COONa	$^1/_{30}$	56,8	0,0018
3. Buttersäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COONa$	$^1/_{35}$	91,7	0,0015
4. Valeriansäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COONa$	$^1/_{40}$	106,6	0,0015
5. Nonylsäure	$C_9H_{17}O_2Na$	$^1/_{100}$	—	—
6. Fumarsäure (2basisch) .	$\begin{matrix} COONa \cdot C \cdot H \\ \quad \| \\ H \cdot C \cdot COONa \end{matrix}$	$^1/_{70}$	71,5	0,104
7. Maleinsäure (2basisch) .	$\begin{matrix} COONa \cdot C \cdot H \\ \quad \| \\ COONa \cdot C \cdot H \end{matrix}$	$^1/_{100}$	73,0	1,34
8. Malonsäure (2basisch) .	$CH_2 \begin{matrix} \diagup COONa \\ \diagdown COONa \end{matrix}$	$^1/_{80}$	—	0,158
9. Bernsteinsäure (2basisch)	$\begin{matrix} CH_2 \cdot COONa \\ \quad \| \\ CH_2 \cdot COONa \end{matrix}$	$^1/_{80}$	76,1	0,0067
10. Glycerinsäure	$C_2H_3(OH)_2 \cdot COONa$	$^1/_{20}$	—	—
11. Citronensäure (3basisch)	$\begin{matrix} CH_2 \cdot COONa \\ \quad \| \\ C(OH) \cdot COONa \\ \quad \| \\ CH_2 \cdot COONa \end{matrix}$	$^1/_{135}$	136,2	0,082

[1] V_m (Molekularvolumen) ist berechnet aus der Formel:

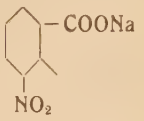
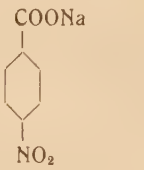
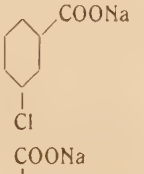
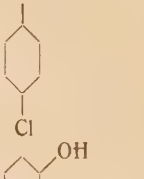
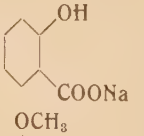
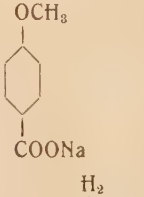
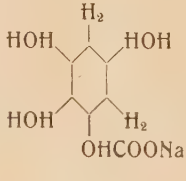
$$V_m = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{spez. Gewicht}}.$$

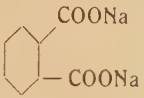
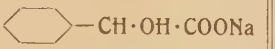
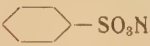
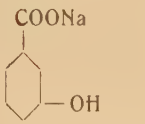
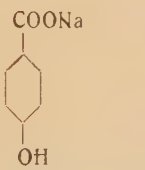
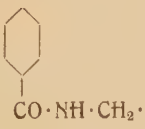
Die entsprechenden Werte sind dem Chemiker-Kalender entnommen

[2] K (Dissoziationskonstante). Aus H. Kauffmann: „Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution", p. 333 ff.

Na-Salz der	Formel	Schwelle bei Normalität der Salzlösung	V_m	100 K
12. Glykolsäure (2basisch) .	$\begin{matrix}CH_2\cdot ONa\\ \vert\\ COONa\end{matrix}$	$^1/_{60}$	—	0,0152
13. Camphersäure (2basisch)	$\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\cdot COONa\\ \vert\\ CH_2\cdot C(C_3H_7)\cdot COONa\end{matrix}$	$^1/_{90}$	167,5	—
14. Weinsäure (2basisch) . .	$\begin{matrix}COONa\\ \vert\\ CH(OH)\\ \vert\\ CH(OH)\\ \vert\\ COONa\end{matrix}$	$^1/_{170}$	85,7	0,097
15. Milchsäure	$CH_3\cdot CH(OH)\cdot COONa$	$^1/_{75}$	72,5	0,0138
16. Brenztraubensäure	$CH_3\cdot CO\cdot COONa$	$^1/_{40}$	681,3	—
17. Aconitsäure (3basisch) .	$\begin{matrix}CH\cdot COONa\\ \Vert\\ C-COONa\\ \vert\\ CH_2-COONa\end{matrix}$	$^1/_{150}$	—	0,136
18. Chloressigsäure	$CH_2Cl\cdot COONa$	$^1/_{60}$	56,8 69,2	0,155
19. Dichloressigsäure	$CH\cdot Cl_2\cdot COONa$	über $^1/_{200}$	84,8	5,14
20. Trichloressigsäure	$CCl_3\cdot COONa$	$^1/_{30}$	100,8	121,0
21. Cyanessigsäure	$CN\cdot CH_2\cdot COONa$	$^1/_{80}$	—	0,370
22. Phenylessigsäure	$C_6H_5\cdot CH_2\cdot COONa$	$^1/_{70}$	110,5	0,00502
23. Methylschwefelsäure . .	$CH_3\cdot SO_4\cdot Na$	$^1/_{40}$	—	—
24. Äthylschwefelsäure . . .	$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot ONa$	$^1/_{50}$	—	—
25. Amylschwefelsäure . . .	$C_5H_{11}\cdot SO_4Na$	$^1/_{25}$	—	—
26. Äthylsulfonsäure	$C_2H_5\cdot SO_2\cdot ONa$	$^1/_{60}$	—	—
27. Asparaginsäure	$\begin{matrix}CH_2-COONa\\ \vert\\ CH(NH_2)-COONa\end{matrix}$	$^1/_{20}$	80,0	—

b) Salze aromatischer Säuren.

Na-Salz der	Formel	Schwelle bei Normalität der Salzlösung	V_m	100 K
28. Benzoesäure		$^1/_{50}$	101,6	0,068
29. m-Nitrobenzoesäure		$^1/_{15}$	111,7	0,0345
30. p-Nitrobenzoesäure		$^1/_{15}$	—	0,0396
31. m-Chlorbenzoesäure		$^1/_{15}$	—	0,0155
32. p-Chlorbenzoesäure		$^1/_{20}$	—	0,0093
33. Salicylsäure		$^1/_{95}$	95,7	0,106
34. Anissäure		$^1/_{20}$	110,0	—
35. Chinasäure		$^1/_{25}$	—	—

Na-Salz der	Formel	Schwelle bei Normalität der Salzlösung	V_m	100 K
36. Phtalsäure (2basisch) .		$^1/_{70}$	104,5	0,126
37. Mandelsäure		$^1/_{20}$	111,8	0,0429 0,00502
38. Benzolsulfosäure . . .		$^1/_{20}$	—	—
39. m-Oxybenzoesäure . .		$^1/_{30}$	94,6	0,00283
40. p-Oxybenzoesäure . .		$^1/_{30}$	94,2	0,00285
41. Hippursäure		$^1/_{15}$	136,8	—

Bei Zimmertemperatur riefen einige Salze:

o-, m-, p-nitrobenzoesaures Na,

m- und p-chlorbenzoesaures Na

in $^1/_{10}$ normaler Lösung noch keine Flockung des Kongorubins hervor. Bei den Parallel-Versuchen bei 0° wurden die Sole von sämtlichen Salzen in derartiger Konzentration geflockt.

Höhere Konzentrationen anzuwenden, verbot sich meist wegen der Schwerlöslichkeit der betreffenden Salze bei der Versuchstemperatur.

Zu Tabelle 1:

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das erste Glied der homologen Reihe, Ameisensäure, bereits bei einer schwächeren Konzentration wirksamer ist als die nächsthöheren, wie man dies meistens findet.

Bei den zweibasischen Säuren zeigt sich ein Unterschied gegen die einbasischen, wenn man auf das Äquivalent bezieht. Ein größerer Unterschied bei aliphatischen und aromatischen, gesättigten oder nicht gesättigten Verbindungen ist kaum festzustellen. Der geringsten Konzentration bedarf die Salicylsäure, offenbar die Einwirkung der Hydroxylgruppe.

Zu Tabelle 2:

In dieser Tabelle zeigen sich die Unterschiede bedeutend feiner. Wiederum ist das erste Glied der homologen Reihe am wirksamsten. Mit steigendem Molekulargewicht steigt die Wirksamkeit, entsprechend der Abnahme der Oberflächenspannung. Hier zeigen sich Unterschiede zwischen Fumar- und Maleinsäure.

Die Gegenwart von Hydroxylgruppen wirkt verschieden. Sie setzt beim glycerinsauren Na die Konzentration herauf, bei der Weinsäure setzt sie sie hinunter.

Besonders auffällig sind die substituierten Essigsäuren, wo keineswegs, wie zu erwarten, die Trichloressigsäure die größte Wirkung besitzt, sondern eine Wirkung, die etwa der der Essigsäure entspricht; dagegen wird die größte Wirkung von dichloressigsaurem Natrium ausgeübt (vielleicht ist die Gegenwart von etwas freier Salzsäure an diesem Ergebnis beteiligt).

Amylschwefelsaures Natrium ist wieder besonders wenig wirksam. Die geringste Wirksamkeit zeigen dagegen benzoesaure Salze. Nur noch das hippursaure Natrium zeigt einen ähnlich geringen Wert. Auch in dieser Reihe fällt die Salicylsäure durch große Wirksamkeit auf.

* * *

Wenn man die Ergebnisse der Versuche überblickt, muß man feststellen, daß sie auf Zusammenhänge zwischen Flockung und Konstitution keine deutlichen Hinweise ergeben.

Bei der Koagulation lassen sich im wesentlichen zwei Einflüsse deutlich erkennen:

Der eine besteht in der Entladung des Kolloids und in der dann folgenden Teilchenvergrößerung. Die Entladung ist ein elektrischer Vorgang und der Wirkung des Anions oder Kations des zugesetzten Elektrolyten zuzuschreiben. Wertigkeit und Fällungsvermögen sind einander proportional. Ferner spielt die Dissoziation eine Rolle insofern, als allgemein stärkere Elektrolyte auch eine stärkere Fällungswirkung ausüben.

Diese Faktoren der Fällung zeigen sich indes rein nur bei hydrophoben Solen, und wenn die Oberflächenaktivität der zugesetzten Stoffe zu vernachlässigen ist. Die Frage nach dem Zusammenhang der chemischen Konstitution und der fällenden Kraft wird identisch mit der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und der Dissoziation der betreffenden Salze. Diese Beziehungen sind indes nur erörtert an Säuren, und es dürfte verfrüht sein, mit dem geringen vorhandenen Material die gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die organischen Salze zu übertragen. Versuchsweise sind in der Tabelle 2 die Daten für die entsprechenden Säuren angeführt. Zwischen Malein- und Fumarsäure könnte man diesen Einfluß für ausschlaggebend halten.

Schon bei der Nummer 2—4 laufen diese Zahlen in entgegengesetzten Richtungen, was beweist, daß die Überlegungen in der angedeuteten Einfachheit nicht gelten. Zu dem kommt, daß wir es mit Salzen zu tun haben, die sicher weitgehend hydrolytisch gespalten sind, und deren Kationen, in allen Fällen hier Na, vorzugsweise das Kongorubin fällen.

Andere Faktoren der Koagulation stellen sich dar als Neutralsalzwirkungen. Es fällt hierher einmal die Absorbierbarkeit der Ionen. Unter diesen Gesichtspunkt fallen Betrachtungen über die Raumerfüllung und über die Oberflächenaktivität jener zugesetzten Verbindungen.

In einer weiteren Rubrik sind die Molekularvolumina der zu den Salzen gehörenden Säuren angegeben.

Es ist von vornherein aufmerksam zu machen auf eine gewisse Einschränkung hinsichtlich der Parallelität in dem Molekularvolumen zwischen Säure und Salz. Diese Parallelität vorausgesetzt, sieht man wieder, daß zwischen den Nummern 2 und 4 der Tabelle 2 sich das Molekularvolumen erhöht, aber trotzdem die fällende Wirkung zunimmt.

Noch erfolgloser dürfte in Hinsicht auf die angeführten Zahlen der Versuch sein, aus der Kapillaraktivität die Divergenzen zu den vorstehenden Erklärungen zu deuten. Als besonders kapillaraktiv haben sich die höheren Fettsäuren erwiesen. Es hat sich aber gezeigt, daß die Salze dieser Fettsäuren kapillarinaktiv sind, weshalb man annimmt, daß nur die undissoziierten Anteile der Säuren die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen erniedrigen. Eine Flockung selbst führen die kapillaraktiven Stoffe nicht herbei. Indes sensibilisieren sie die Sole in ausgesprochener Weise[1].

Werden also Salze zur Koagulation benutzt, so werden die dissoziierten Anteile eine um so größere Wirkung ausüben, je mehr durch die nicht dissoziierten Anteile das Sol sensibilisiert ist.

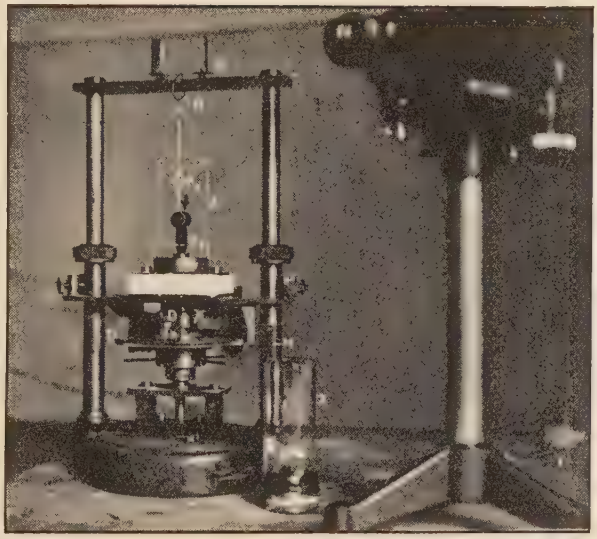
Faktoren der zweiten Art dürften auch dazu geführt haben, die Neutralsalzwirkung besonders bei hydrophilen Kolloiden rein osmotischen Wirkungen zuzuschreiben.

Finden wir eine Wirkung des Salzes schon in den geringen Konzentrationen bei den Versuchen mit der Zellulose, so ist es wenig wahrscheinlich, daß Faktoren der ersten Art hier in Frage kommen, weil die Dissoziation der Natronlauge (falls diese bei den erwähnten Prozessen eine Rolle spielt) erst in höheren Konzentrationen der zugesetzten Salze beeinflußt wird.

Faktoren der zweiten Art sind mehr spezifischer Natur und können durch diese Versuche nicht klargelegt werden.

---

[1] Wo. Ostwald, Kolloidchemische Beihefte 10, p. 204ff.



Figur 1. Dehnungsapparat nach M. Polanyi.

Zweiter Teil.

Abhängigkeit der Quellung von Zusätzen zum Quellungsmittel.

In dem zweiten Teil der Arbeit war geplant, die Abhängigkeit der Quellung von Zusätzen an Zellulosefasern zu untersuchen.

Dazu ist erst einmal eine Untersuchung der Längenänderung der Fasern anzustellen.

Als Material wurde Kunstseide verwendet, weil bei ihr die Plastizitätsänderungen durch Feuchtigkeit besonders empfindlich sind.

Zur Erzielung größtmöglicher Genauigkeit wurden die Versuche ausgeführt mit einem Dehnungsapparat, der nach Angaben von M. Polanyi in der Werkstatt des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoff-Chemie erbaut wurde.

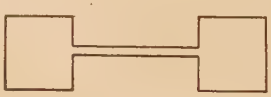
Bei den nachstehenden Dehnungsversuchen handelt es sich um Einzelfasern mit Querschnitten von 0,000049 qmm bis 0,000457 qmm, mit Reißfestigkeiten von 0,6 g bis ca. 4 g (letztere bei der festesten trockenen Faser). Die sehr geringen Spannungsunterschiede, die teilweise bis auf 0,006 g Belastung genau geschätzt wurden und Dehnungsunterschiede bis $^1/_{4000}$ mm (siehe unten) lassen sich mit den Apparaten von

Schopper, Krais und Barrath nicht feststellen. Die andern Nachteile der genannten drei Apparate sind in der Dissertation Karger[1] ausführlich bei ihrer Beschreibung selbst gewürdigt worden. Ich kann mich daher auf eine kurze Beschreibung des Polanyischen Apparates, der im Lauf der Zeit viele Änderungen erfahren hat, beschränken.

Er besteht im wesentlichen aus einer Skalenschraube (A) mit der einen (K_1) und einem Indikatorblech (S) mit der angehängten zweiten Klemmvorrichtung (K_2) für die Faser. Die Skalenschraube A mit der Ganghöhe 0,5 mm gestattet eine doppelte Ablesung, eine rohere an dem seitlich angebrachten, in Millimeter eingeteilten Maßstab (M) und eine feinere mit Hilfe eines Nonius, der an der Drehscheiben-Skala (D) angebracht ist.

Da diese in 200 Teile eingeteilt ist und die Schraube 0,5 mm Ganghöhe hat, ein einzelner Teilstrich der Skala D also $^1/_{400}$ mm Veränderung der Höhe der unteren Klemme bedeutet, so kann man mit Hilfe des Nonius die Genauigkeit einer Ablesung bis auf $^1/_{4000}$ mm steigern.

Die obere Klemme (K_2) ist durch ein Drahtzwischenstück mit dem Bügel (B) verbunden, der mit einer nach unten gerichteten Spitze in der Mitte des Indikatorblechs (S) aufruht. Dieses ist ca. 0,3 mm stark, aus Stahlblech angefertigt und hat etwa folgende Form:



In der Mitte der beiden Quadrate sind zwei Spiegel senkrecht aufgekittet und so schräg gegeneinander gestellt, daß das Bild eines vom Apparat ca. 4 m entfernten Metermaßstabes durch diese Spiegel in das dicht hinter dem Apparat stehende Fernrohr gerichtet wird.

---

[1] Dissertation Karger, Berlin 1924.

Es ist leicht ersichtlich, daß eine derartige Vorrichtung geeignet ist, die geringsten Spannungsunterschiede einer im Apparat befestigten Faser bemerkbar zu machen.

Beide Klemmen (K_1 und K_2) werden von einem abschraubbaren Glaszylinder (Z) umgeben, der bei den später erwähnten Mercerisationsversuchen zur Aufnahme der Lauge dient. Im Boden des Laugenbehälters befindet sich eine Abflußöffnung, die bei den Dehnungsversuchen gleichzeitig als Einleitungsöffnung für eine definierte Atmosphäre bestimmt ist.

Wegen der großen Stoßempfindlichkeit war der Apparat in einem erschütterungsfreien Raume aufgestellt. Doch war die Isolierung dieses Laboratoriums nicht groß genug, um vertikale Schwingungen durch Stöße außerhalb des Hauses, verursacht durch Fuhrwerke aller Art, vollständig zu dämpfen. Hierdurch wurden wohl die größten Ablesungsfehler hervorgerufen, da während solcher Erschütterungen, die allerdings meist nicht lange anhielten, der Skalenstand geschätzt werden mußte.

Es ist zunächst die Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Umgebung untersucht worden. Als geeignetes Material diente Kunstseide.

Die Versuche wurden ausgeführt mit „Adler-Kunstseide", mit Kupferseide aus Holzzellstoff und Viskoseseide „Oberbruch".

Zur Erreichung einer möglichst gleichmäßigen Dehnung wurde die Schraube D mittelst Schneckenübersetzung von einem Motor langsam gedreht, der wiederum durch eine ähnliche Anordnung eine Kontaktfeder auf einer Schalttafel rotieren und so in regelmäßigen Abständen eine elektrische Klingel ertönen ließ. Mit Hilfe dieser Vorrichtung war es möglich, nachdem der Schraubenstand einmal abgelesen war, aus Zeitdifferenz und Drehungsgeschwindigkeit die jeweilige Schraubenstellung zur Zeit einer Ablesung der Spannung zu berechnen.

Zur quantitativen Auswertung der Versuchsergebnisse für Spannung und Dehnung können folgende Gleichungen aufgestellt werden:

$$\text{I.} \quad \frac{\Delta \text{ Skala} \times B}{Q_0} = \textit{Spannung} \text{ (in kg/qmm).}$$

Δ Skala $\times$ A = Durchbiegung in Teilen der Skala D.

Δ Schraube $-$ Δ Skala $\times$ A = Verlängerung.

$$\text{II.} \quad \frac{(\Delta \text{ Schraube} - \Delta \text{ Skala} \times A) \times 100}{l_0} = \textit{Dehnung} \text{ (in Prozenten).}$$

In diesen Gleichungen bedeutet:

Δ Skala: Differenz im Stande der im Fernrohr sichtbaren Skala.

B: Die Belastung in Gramm, die man dem Blech erteilen muß, damit die Fernrohrskala sich um 1 cm gegen das Fadenkreuz verschiebt.

Die hierfür notwendige Voraussetzung, daß das Verhältnis von Belastung und Durchbiegung des Bleches konstant ist, ist durch wiederholt ausgeführte Versuche und daraus resultierende geradlinige Kurven, die die Funktion

Belastung / Durchbiegung

wiedergeben, erfüllt.

A: Die Differenz im Schraubenstand, die bei nicht dehnbarer Verbindung der beiden Klemmen genügt, um das Bild der Fernrohrskala um 1 cm zu verschieben.

Q_0: Die Querschnittsfläche.

l_0: Die Ausgangslänge der Faser.

Diese Größe mußte vor Beginn der Versuche bestimmt werden. Die Ermittlung von B geschieht in der Weise, daß man an den Drahtbügel an Stelle der Faserklemme eine leichte Wagschale (aus Aluminium) hängt und diese nacheinander mit verschiedenen Gewichten, die das Bild der Fernrohrskala im Bereich eines Meters dieser Skala verschieben, belastet.

B ist hier in einfacher Weise zu errechnen.

Es wurde ermittelt mit: 0,59 g.

Zur Bestimmung von A werden die beiden Klemmen starr verbunden, was durch ein Stück Stahldraht geschehen kann. Die zur Verschiebung der Fernrohrskala nötige Schraubensenkung ist derart leicht festzustellen. Sie wurde gefunden mit

A = 4 Teile (der Skala D).

Die Bestimmung des Querschnittes Q_0.

Sie geschieht auf verschiedene Weise:

Entweder mißt man den Querschnitt der Fasern unter dem Mikroskop, wie dies von A. Herzog[1] angegeben ist.

Oder, was weit einfacher ist und den Vorzug größerer Bequemlichkeit bietet: man mißt den Durchmesser der Fasern und berechnet hieraus den Querschnitt unter Berücksichtigung der Abweichungen der Querschnittsfläche von der kreisrunden Form des sogenannten „Völligkeitsgrades“[2].

Nur wo dieser genau bekannt und nicht allzu großen Schwankungen unterworfen ist, verdient aber das letztere Verfahren den Vorzug.

Die Messung geschah nach beiden Verfahren, und zwar nach dem letzteren an 10 Stellen von je 10 Fasern zur Gewährleistung größter Genauigkeit.

Es zeigte sich, daß die Einzelwerte gut miteinander übereinstimmten und der Querschnittswert von dem teilweise von den Herstellerfirmen garantierten nicht erheblich abwich.

Die Messung der Ausgangslänge der Faser l_0

geschah folgendermaßen: Die Faser, an zwei Enden in Papierstreifen mit Picein eingeklebt, wurde aufgehängt. Die Stellschraube wurde auf den Nullstand gebracht und jetzt mit einer Schublehre der Abstand der beiden Klemmen gemessen. Sodann wurde die Schraube abwärts gedreht, bis eine Bewegung der Skala das Eintreten einer Spannung zu erkennen gab. Der jetzige Schraubenstand wurde abgelesen und dem mit der

---

[1] A. Herzog: „Die mikroskopische Untersuchung der künstlichen Seiden“, 1924.

[2] Melliands Textilberichte, 4. Jahrgang, Nr. 11, p. 523, 1923; A. Herzog: „Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigsten Faserstoffe“; Text p. 28.

Schublehre gefundenen der beiden Faserklemmen zuaddiert. Es wurde darauf geachtet, daß die Fasern immer die gleiche Anfangsspannung erhielten, und zwar eine solche, die ca. 1 mm Skalenwanderung entsprach.

Zur Erkennung des jeweiligen Schraubenstandes während eines Versuches wurde noch mit der Stoppuhr die Umdrehungszeit der Schraube ermittelt. Die einzelnen Daten sind jeweils am Kopf der nachstehenden Tabellen vermerkt.

Die Herstellung der definierten Atmosphäre geschah in der von J. Karger[1] angegebenen Weise, und zwar durch Sättigung von Luft mit Feuchtigkeit[2] bzw. Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure in einer bzw. mehreren Waschflaschen. Die schon bei Besprechung der Versuchsanordnung erwähnte Abflußöffnung im Boden des Laugenbehälters diente zum Einleiten der getrockneten bzw. feuchtigkeitsgesättigten Atmosphäre, das in beiden Fällen eine halbe Stunde lang vor Beginn der Dehnung begonnen und während des Versuches fortgesetzt wurde. Der Glaszylinder Z war mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den das für die Aufhängung der oberen Faserklemme vorgesehene Drahtzwischenstück hindurchgeführt wurde. Es wurde darauf geachtet, daß zwischen diesem und dem Gummistopfen keinerlei Reibung entstand.

Die Zahl der Bestimmungspunkte für die Kurven ist in den Tabellen gegen die im Versuchsprotokoll ausgerechneten wesentlich eingeschränkt, um den Umfang dieser Arbeit nicht allzusehr zu vergrößern. Diese Punkte waren zur Erzielung eines möglichst genauen Bildes ausreichend.

Die nachstehenden Tabellen und Kurven zeigen die Versuchsergebnisse:

---

[1] Dissertation Karger, Berlin 1924.

[2] Landolt-Börnstein, 3. Auflage, 1905, p. 126: Die spezifische Feuchtigkeit bei 17° und 760 mm Druck beträgt 11,86 g Wasserdampf/kg gesättigter Luft.

I. Versuche mit Adler-Kunstseide.

Faser in trockener Luft.

(Vollständiges Protokoll.)

Zeit	Skala	Δ Skala	Spannung in Kilogramm pro Quadratzentimeter	Δ Schraube Teile	Δ Skala × A	Δ Schraube − Δ Sk. × A	Dehnung in Prozenten
	70						
7	69,95	0,05		2			
20	69,9	0,1	0,4	8	0,4	7,6	0,08
20	69,85	0,15	0,6	14	0,6	13,4	0,13
20	69,8	0,2	0,8	20	0,8	19,2	0,18
40	69,65	0,35	1,4	32	1,4	30,6	0,31
60	69,35	0,65	2,6	50	2,6	47,4	0,47
80	69,02	0,98	4,0	74	3,92	70,1	0,69
80	68,7	1,3	5,3	98	5,2	92,8	0,9
80	68,4	1,6	6,5	122	6,4	115,6	1,1
160	67,85	2,15	8,7	170	8,6	161,4	1,6
160	67,4	2,6	10,5	218	10,4	207,6	2,0
160	67,02	2,98	12,0	266	11,9	254,1	2,5
160	66,7	3,3	13,3	314	13,4	300,6	3,0
160	66,4	3,6	14,5	362	14,4	347,6	3,4
160	66,1	3,9	15,7	410	15,6	394,4	3,9
160	65,85	4,15	16,8	458	16,6	441,4	4,3
160	65,55	4,45	18,0	506	17,8	488,2	4,8
160	65,35	4,65	18,8	554	18,6	535,4	5,3
160	65,0	5,0	20,2	602	20,0	582,0	5,7
160	64,82	5,18	20,9	650	20,7	629,3	6,17
160	64,68	5,32	21,4	674	21,3	652,7	6,4

(Auszug aus dem Versuchs-Protokoll.)

1. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 25,5 mm
Querschnitt: 0,000146 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,4	0,3
5,3	0,9
10,5	2,0
14,5	3,4
16,8	4,3
18,8	5,3
20,9	6,2
21,4	6,4

2. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 27,22 mm
Querschnitt: 0,000146 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
4,1	0,6
8,9	1,0
11,3	1,2
14,1	1,5
16,2	1,9
21,4	2,8
27,3	4,0

3. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 20,76 mm
Querschnitt: 0,000146 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,4	0,7
2,5	1,2
4,6	2,9
6,5	4,0
9,9	6,0
12,6	8,4
14,1	10,6
14,5	11,8

4. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 20,85 mm
Querschnitt: 0,000146 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,5	0,1
1,2	0,4
2,0	1,1
3,4	2,5
8,1	6,5
11,1	11,0
12,5	14,5
13,3	16,8
14,5	20,2

5. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 23,76 mm
Querschnitt: 0,000146 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,0	0,6
2,1	1,8
3,4	3,8
5,3	5,8
8,5	8,9
11,2	11,9
14,0	15,9
15,6	18,9
17,4	23,9

6. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 21,67 mm
Querschnitt: 0,000049 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,4	0,2
2,1	0,3
3,4	0,5
5,7	0,8
8,1	1,0
11,1	1,4
14,8	2,0
19,5	3,1
22,9	3,6

7. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 19,33 mm
Querschnitt: 0,000049 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,8	0,2
4,2	0,5
7,2	0,7
10,5	1,0
13,0	1,3
16,6	1,7
18,7	2,4
21,9	2,8
26,8	3,7

8. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 19,66 mm
Querschnitt: 0,000049 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,9	0,9
3,0	2,0
6,9	5,3
10,2	7,7
13,6	11,4
15,8	15,0
16,7	17,1

9 Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 19,51 mm
Querschnitt: 0,000049 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,0	0,3
1,9	0,9
2,4	1,5
4,2	2,8
6,3	3,5
9,6	4,7
12,0	5,9
14,4	8,4
15,6	9,6
16,8	10,9

10. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 20,72 mm
Querschnitt: 0,000049 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,0	0,2
2,0	0,5
3,4	1,6
5,7	2,8
8,4	3,9
12,0	6,2
15,0	8,5
17,7	12,0
19,6	14,9

II. Versuche mit Viskoseseide „Oberbruch".

1. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 22,5 mm
Querschnitt: 0,000457 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,4	0,3
1,4	0,6
6,9	1,2
12,4	2,4
16,1	3,7
19,1	5,1
23,8	7,8
27,6	10,5

2. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 20,32 mm
Querschnitt: 0,000457 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,2	0,4
0,8	0,7
2,8	1,1
5,7	1,3
10,5	1,9
15,2	2,9
21,2	5,1
25,8	7,3
29,8	9,5

3. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 23,67 mm
Querschnitt: 0,000457 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,9	0,4
2,2	0,8
3,2	2,0
4,7	3,6
7,0	6,3
9,2	10,9
10,5	15,6

4. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 21,58 mm
Querschnitt: 0,000457 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,5	0,4
1,9	0,7
3,4	1,2
4,3	2,3
5,71	5,9
8,3	10,3
10,8	16,1
12,3	20,5

5. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 24,13 mm
Querschnitt: 0,0001439 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,8	0,1
2,5	0,3
4,8	0,4
10,3	0,9
14,5	1,5
20,0	2,7
24,4	4,0
29,3	5,9
35,7	8,4

6. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 22,08 mm
Querschnitt: 0,000143 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,9	0,4
3,9	0,5
9,5	0,8
17,5	1,5
25,8	2,8
31,4	4,2
42,9	7,6

7. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 19,93 mm
Querschnitt: 0,000143 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
2,5	0,5
5,4	1,0
6,2	1,8
7,0	3,0
9,3	5,4
14,2	10,0
16,1	16,3
16,9	19,3
17,3	25,5

8. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 23,16 mm
Querschnitt: 0,000143 qmm
Geschwindigkeit: 0,8 Teile pro Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,7	0,4
2,3	1,0
2,9	2,0
4,1	3,2
8,3	6,7
14,2	12,0
17,9	20,0
18,6	22,7

III. Versuche mit Kupferseide aus Holzzellstoff.

1. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 19,94 mm
Querschnitt: 0,000092 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile per Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,7	0,2
3,0	0,4
5,3	0,6
9,2	1,1
12,3	1,7
16,4	2,9
22,3	4,6
24,7	5,8

2. Faser in trockener Luft.

Faserlänge: 20,22 mm
Querschnitt: 0,000092 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile pro Sekunde.

Spannung	Dehnung
1,1	0,2
2,4	0,3
4,4	0,5
7,4	0,8
12,0	1,3
17,8	2,5
22,8	3,6
26,9	4,8
32,0	6,5
34,6	7,7

3. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 20,24 mm
Querschnitt: 0,000092 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile pro Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,3	0,3
0,6	0,4
0,8	0,7
1,4	1,6
2,9	3,7
4,8	6,1
6,3	8,4
7,4	10,8
7,7	12,5

4. Faser in feuchter Luft.

Faserlänge: 20,61 mm
Querschnitt: 0,000092 qmm
Geschwindigkeit: 0,3 Teile pro Sekunde.

Spannung	Dehnung
0,5	0,4
1,0	0,9
1,4	2,0
1,9	3,7
3,7	6,1
4,6	8,4
5,9	13,0
7,1	17,1

Zusammenstellung der Reißfestigkeiten.

	Reißfestigkeit (kg/qmm)			Dehnung in Prozenten		
1. Adler-Kunstseide.						
1. Querschnitt 0,000146 mm, trocken	27,3		21,4	4,0	6,4	
feucht	14,5	14,5	17,4	11,8	20,2	23,9
2. Querschnitt 0,000049 mm, trocken	26,8		22,9	3,7	3,6	
feucht	16,8	16,7	19,6	10,9	17,1	14,9
2. Viskose.						
1. Querschnitt 0,000457 mm trocken	29,9		27,6	9,5	10,5	
feucht	12,3		10,5	15,6	20,5	
2. Querschnitt 0,000143 mm trocken	42,9		35,7	7,6	8,4	
feucht	18,6		17,3	22,7	25,5	
3. Holzzellstoff-Kupferseide.						
1. Querschnitt 0,000092 mm trocken	24,7		34,6	5,8	7,7	
feucht	7,7		7,1	12,5	17,1	

Aus allen Versuchen ist zu ersehen, daß in feuchtem Zustande die Festigkeit der Kunstseide bedeutend herab- und die Dehnung heraufgesetzt wird.

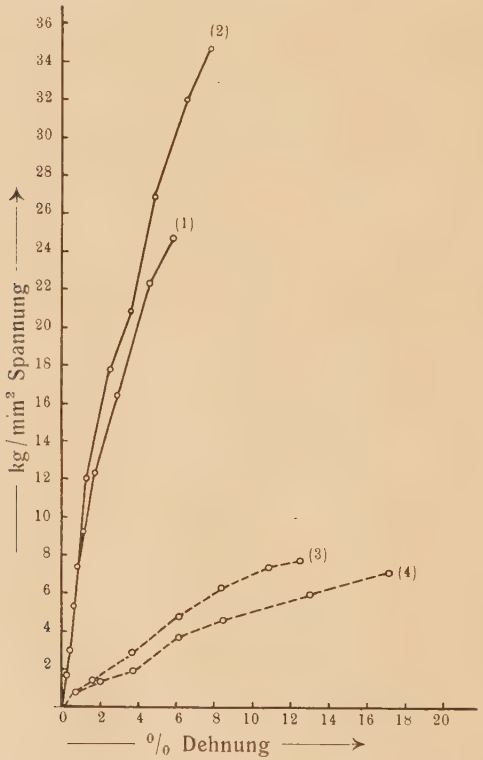
Die Reißfestigkeit in trockenem Zustand erscheint durchwegs einheitlich. Die Reißfestigkeit in feuchtem Zustand dagegen erscheint bei der Viskoseseide abhängig vom Querschnitt.

Die auf die Trockenfestigkeit bezogene prozentuale Naßfestigkeit ist bei kleinem Querschnitt größer. Die Ursache dürfte vielleicht auf den sehr komplizierten Herstellungsgang zurückzuführen sein und ist sonst unbekannt.

Eine außerordentlich geringe Naßfestigkeit zeigt die Kupferseide aus Holzzellstoff.

Schon diese Versuche zeigen, daß die Streuung nicht erheblich ist, so daß von vornherein nicht zu erwarten war, daß die Wirkung von Zusätzen sich späterhin noch deutlich bei der Mercerisation ausprägen würde. Deshalb wurden die weiteren Versuche, in der Erwartung, ein einheitlicheres Material vor

sich zu haben, mit natürlichen Fasern angestellt, deren Längenveränderung bei der Einwirkung von starker Natronlauge, dem sog. Mercerisationsvorgang, untersucht wurde.



Figur 2. Versuche mit Cu-Seide aus Holzzellstoff.

Verkürzung von Einzelfasern.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Einzelfasern von Hanf und ägyptischer Baumwolle.

Der Hanf war durch längeres Digerieren mit schwachen Alkalien und Oxydationsmitteln gut aufgeschlossen. Bei ungebleichtem Material (wie es unmittelbar aus dem Stapel genommen ist) sind die Einzelfasern fest verkittet. Über die

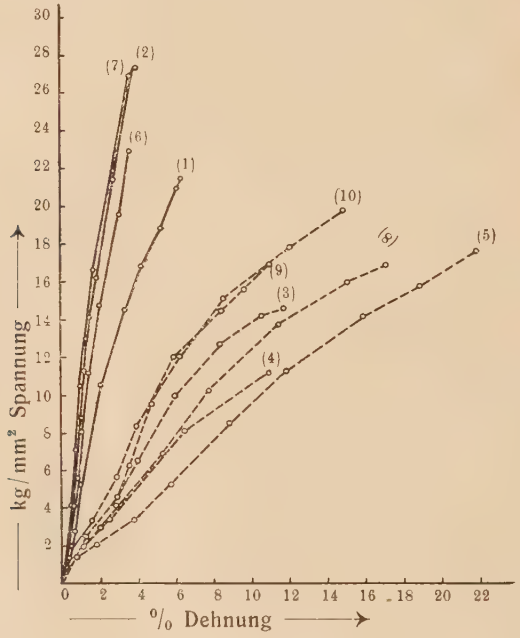
Eigenschaften dieser Kittsubstanz ist bisher nur wenig bekannt, also auch nicht, ob sie quellbar ist oder nicht. Auf jeden

Figur 3. Viskose-Seide

Fall ist es nicht nur möglich, sondern sehr wahrscheinlich, daß sich bei Faserbündeln durch diesen Faktor größere Fehler ergeben.

Es bliebe somit noch übrig, die Versuche mit Garnen aus gebleichtem Material auszuführen. Doch ist, abgesehen davon,

daß die Versuche wegen langsamer Benetzung der inneren Fasern sehr viel Zeit beanspruchen (ein Einzelversuch dauerte 3—5 Stunden), die Fehlerquelle, die schon bei den Einzelfasern durch den Drall gegeben war, hier noch bedeutend vergrößert. Hinzu kommt noch, daß Veränderungen, die in den einzelnen Fasern durch Abgleiten und Neuordnung der gedrallten Fasern untereinander eintreten, nicht erkennbar sind[1].



Figur 4. „Adler"-Kunstseide.

Die Baumwolle wurde 6 Stunden im „Soxleth" mit Heptan entfettet.

Die Fasern wurden in der schon früher beschriebenen Weise im Apparat befestigt. Sie erhielten zum Ausgleich der durch Krümmung verursachten Fehler eine gerade noch an der Skalenbewegung erkennbare, also sehr geringe Anfangsspannung, die wegen ihrer Kleinheit rechnerisch nicht berücksichtigt wurde.

[1] A. J. Hall, „Cotton Cellulose. Its Chemistry and Technology", p. 49.

Nachdem der Schraubenstand aufgeschrieben war, wurde die Natronlauge aus einem Tropftrichter eingelassen. Zur Vermeidung einer zu starken Beanspruchung der Faser durch entstehende größere Wirbel, wurde der Laugenstrahl schräg gegen die Gefäßwand gerichtet.

Es wurde nur soviel Lauge eingelassen, daß die obere Faserklemme nicht eintauchte, weil sich durch ihren Auftrieb und die kurz vor der Berührung von Klemme und Flüssigkeit eintretenden kapillaren Kräfte nachweislich größere Versuchsfehler ergeben hätten.

Im ersten Augenblick erfolgte eine geringe Verlängerung. Mit Beginn der Verkürzung wurde die Schraube nachgestellt, und zwar so, daß die im Fernrohr sichtbare Skala auf demselben Punkt stehen blieb.

Änderte der Skalenstand sich nicht mehr, dann wurde die jetzt abgeschlossene Verkürzung aus dem Schraubenstand vor und nach der Verkürzung ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen waren bei der Verschiedenheit des Querschnitts der einzelnen Fasern selbstverständlich Schwankungen unterworfen. Es wurden deshalb die Ergebnisse von 3—5 Versuchen zu einem Mittelwert zusammengestellt.

Die Dauer der Verkürzung war je nach der Konzentration der verwendeten Laugen verschieden. Sie war am längsten in konzentrierten Laugen bei Zimmertemperatur.

Auch hier war die Verkürzung nach etwa 3—4 Minuten beendet. Stark beschleunigend wirkte auf die Verkürzung die Herabsetzung der Temperatur: Dauerte ein Versuch bei Zimmertemperatur bis zur Längenkonstanz der Faser etwa 3 Minuten, so war er bei Temperaturen unter 0^0 schon meist nach der Hälfte der Zeit beendigt.

Es wurden daher zwei Versuchsreihen, bei Zimmertemperatur und bei Temperaturen von -2^0 bis -5^0 C[1] ausgeführt.

[1] Für die in der Kälte ausgeführten Versuche bediente ich mich an Stelle eines einfachen Glaszylinders eines solchen mit Kühlmantel, durch den eine unterkühlte Salzlösung von einer Wasserstrahlpumpe durchgesogen wurde.

Die Temperatur der Lauge schwankte während der Versuche um einige Grade, weil sich erst allmählich ein Temperaturgleichgewicht zwischen der vorgekühlten Lauge und dem Kühlmantel einstellte. Doch waren diese Veränderungen ohne erheblichen Einfluß auf das

Ergebnis.

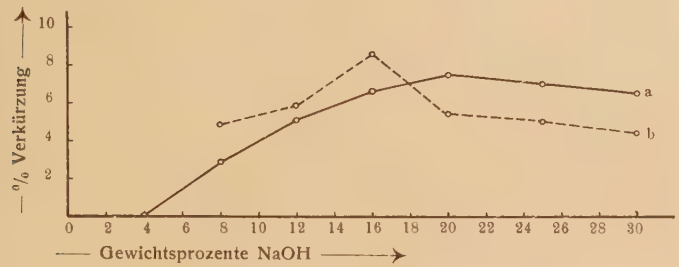
a) Temperatur: 18—20°		b) Temperatur: −2 bis −5°	
Laugenkonzentration in Gewichtsprozenten	Mittlere Verkürzung in Prozenten	Laugenkonzentration in Gewichtsprozenten	Mittlere Verkürzung in Prozenten
	Material: Hanf		
4	0,1	—	—
8	2,9	8	4,9
12	5,1	12	5,9
16	6,7	16	8,7
20	7,6	20	5,5
25	7,1	25	5,1
30	6,6	30	4,5
	Material: Baumwolle		
8	—	8	—
12	1,1	12	0,7
16	1,6	16	3,7
20	5,2	20	2,4
25	2,2	25	2,2
30	1,3	30	1,9

Im großen und ganzen konnten nur die Ergebnisse von Willows, Barratt und Parker[1] und Collins und Williams[2] bestätigt werden.

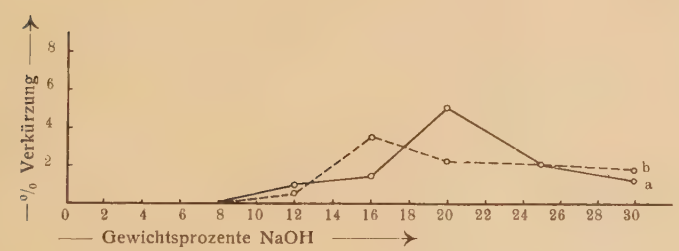
Willows, Barrat und Parker mercerisierten Einzelfasern von ägyptischer Baumwolle unter Spannung von 50 mg. Die Längenveränderung wurde nach dem Auswaschen an der nassen Faser gemessen.

[1] Journ. Text. Inst. 1922, 12, p. 229.
[2] Journ. Text. Inst. 1923, 24, p. 287.

Übereinstimmend mit Collins und Williams, die die Verkürzung an einzelnen Fasern durch stufenweises Mercerisieren mit Laugen ansteigender Konzentration untersuchten, fanden diese Forscher das Mercerisationsmaximum bei ungefähr 15% Natronlauge.



Figur 5. Versuche mit Hanf und Natronlauge
a) bei Zimmertemperatur (18°)
b) bei Temperaturen −2 bis −5°.



Figur 6. Versuche mit Baumwolle und Natronlauge
a) bei Zimmertemperatur (18°)
b) bei Temperaturen −2 bis −5°.

Durch niedrige Temperaturen wurden die Kontraktionsmaxima nach den verdünnteren Laugen verschoben.

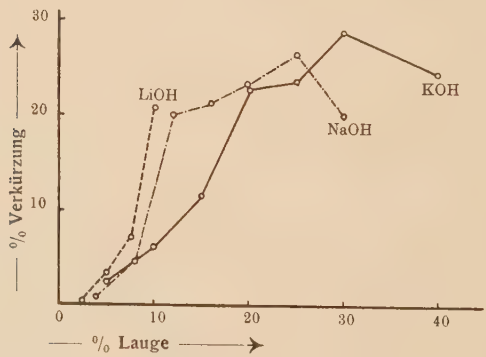
Die vorliegenden Versuche ergaben bei Hanf und Baumwolle, daß das Maximum der Verkürzung bei gewöhnlicher Temperatur (18°) durch eine 20%ige Lauge hervorgerufen wird und sich bei Temperaturerniedrigung nach geringeren Konzentrationen (ca. 16%ige Lauge) verschiebt.

Diese Verschiebung ist immerhin deutlich genug und die Fehlergrenze der Versuche bei dieser Methode hinreichend eingeengt, um erwarten zu lassen, daß nach Zusatz der eingangs dieser Arbeit verwendeten Salze deren Einwirkung auf die Verschiebung des Maximums erkennbar sein würde.

Um den spezifischen Einfluß der quellungsfördernden Ionen zu prüfen, sind die Versuche in derselben Anordnung bei Zimmertemperatur mit Li-, Na- und Kaliumhydroxyd an Garnen wiederholt worden.

Das Ergebnis ist in nachstehenden Tabellen und Kurven gegeben.

LiOH		KOH		NaOH	
Konzentration %	Verkürzung %	Konzentration %	Verkürzung %	Konzentration %	Verkürzung %
2,5	0,4	5	2,4	4	0,8
5,0	3,4	10	6,0	8	4,6
7,5	7,2	15	11,6	12	20,0
10,0	20,8	20	22,8	16	21,7
—	—	25	23,6	20	23,4
—	—	30	29,2	25	26,4
—	—	40	24,4	30	20,0



Figur 7. Versuche mit Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Diese Versuche waren jedoch nur orientierender Natur[1], und es wurde darauf verzichtet, die Ursachen der Verschiedenheiten zu begründen. Das Maximum bei Li-Lauge wurde nicht erreicht wegen der Schwerlöslichkeit des Li-Hydroxyds in Wasser.

Die Maxima bei Na- und K-Lauge scheinen sich nicht wesentlich zu unterscheiden.

Nach diesen orientierenden Versuchen sollte nunmehr daran gegangen werden, den

Einfluß der Zusätze auf die Verkürzung der Faser bei der Mercerisation

zu messen.

Die nächsten Versuche galten dem Einfluß der eingangs untersuchten Salze.

Es hat sich leider ergeben, daß die meisten verwendeten Zusätze sich in der notwendigen hohen Laugenkonzentration entweder nicht lösen oder auf den Gesamtvorgang ohne Einfluß sind.

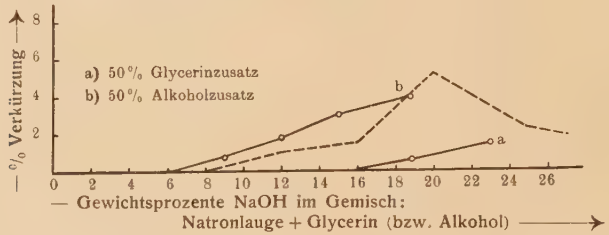
Ergänzt wurden diese Versuche durch zwei andere Zusätze: Glycerin und Alkohol.

Temperatur: ca. 18°.

a) 50 % Glycerinzusatz		b) 50 % Alkoholzusatz	
Gewichtsprozente NaOH im Gemisch NaOH + Glycerin	Verkürzung %	Gewichtsprozente NaOH im Gemisch NaOH + Alkohol	Verkürzung %
15,0	—	6,0	—
18,8	0,35	9,0	0,9
22,5	1,5	15,0	3,1
—	—	18,8	4,0

[1] Deshalb konnten sie auch mit Garnen ausgeführt werden. — Inzwischen sind eingehende Versuche derselben Art von Heuser und Bartunek, Zellulosechemie 1925, veröffentlicht worden, die die seinerzeit gesuchte Abhängigkeit der Vorgänge von der Natur der Ionen deutlich erweisen.

Hier stört die Löslichkeit nicht so weit, als daß man andere Funktionen erkennen könnte: Während bei den anderen Versuchen die Größe der Verkürzung, also die Höhe des Maximums, sich nicht wesentlich verschob (die Fehlergrenzen sind wegen des doch nicht ganz gleichmäßigen Materials ziemlich groß!), so kann hier gesagt werden, daß der Einfluß des Glycerins außerordentlich beträchtlich ist.



Figur 8.

Ein Maximum der Verkürzung konnte in beiden Fällen nicht erreicht werden, weil die Löslichkeitsverhältnisse dem entgegenstehen.

Bei Alkohol konnte im allgemeinen keine Herabsetzung der Verkürzung beobachtet werden. Im Gegenteil scheint der Alkohol eher verkürzungsfördernd zu wirken.

Bei Glycerin wird die Verkürzung beträchtlich herabgesetzt; sie kann bei noch höheren Zusätzen vollständig ausfallen.

Viskosierungsversuche.

Es ist seit Croß und Bevan bekannt, daß die natronhaltige mercerisierte Zellulose mit Schwefelkohlenstoff reagiert. Es ist nun geprüft worden, ob die Maxima, die bei den verschiedenen Temperaturen bei der Mercerisation erhalten wurden, auch identisch sind mit der Konzentration, bei der die Viskosierung optimal stattfindet.

Die nachstehenden Untersuchungen zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist.

5 g lufttrockene Zellulose (Holzzellstoff, Baumwolle und Hanf) wurden mit 100 g Natronlauge ansteigender Konzentrationen

a) bei Zimmertemperatur,

b) bei ca. —3°

zwei Stunden lang mercerisiert und auf 15 g abgepreßt.

Die abgepreßten Faserproben wurden ca. 24 Stunden in verschlossenen Schliffflaschen (bei Zimmertemperatur) aufbewahrt und dann durch Zusatz von je 5 ccm Schwefelkohlenstoff 6 Stunden bei Zimmertemperatur viskosiert.

Nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff abgesaugt war, wurde die viskosierte Zellulose in 100 ccm 4%ige Lauge eingetragen und mit dieser längere Zeit geschüttelt, bis sich eine homogene Masse gebildet hatte.

Von dieser wurde ein Tropfen zwischen zwei Objektträgern breitgedrückt und die Anzahl nicht viskosierter Fasern, bzw. die Vollständigkeit der Viskosierung bei den einzelnen Proben beobachtet.

Mercerisation bei a) Zimmertemperatur		Mercerisation bei b) — 3°	
Lauge %	Befund	Lauge %	Befund
	Sulfitzellstoff.		
8	Sehr viele Fasern	8	Sehr viele Fasern
12	Sehr viele Fasern	12	Wenig Fasern
16	Vereinzelte Fasern	16	Klare Lösung
20	Klare Lösung	20	Klare Lösung
25	Vereinzelte Fasern	25	Vereinzelte Fasern
30	Vereinzelte Fasern	30	Vereinzelte Fasern
	Baumwolle.		
8	Sehr viele Fasern	8	Viele Fasern
12	Viele Fasern	12	Wenig Fasern
16	Wenig Fasern	16	Klare Lösung
20	Klare Lösung	20	Klare Lösung
25	Klare Lösung	25	Vereinzelte Fasern
30	Vereinzelte Fasern	30	Wenig Fasern

Mercerisation bei a) Zimmertemperatur		Mercerisation bei b) -3^0	
Lauge %	Befund	Lauge %	Befund
	Hanf.		
8	Sehr viele Fasern	8	Viele Fasern
12	Wenig Fasern	12	Vereinzelte Fasern
16	Klare Lösung	16	Klare Lösung
20	Klare Lösung	20	Vereinzelte Fasern
25	Vereinzelte Fasern	25	Wenig Fasern
30	Wenig Fasern	30	Viele Fasern

Wie diese Versuche zeigen, ergibt sich für die Viskosierung ein Optimum ungefähr bei den Laugen, die die größte Verkürzung hervorgerufen haben.

Zusammenfassung.

1. Es ist gezeigt worden, daß die Dispersionsänderung von Kongorubin bei Zusatz von Salzen organischer Säuren in bestimmter, aber noch nicht übersehbarer Weise von deren Konstitution abhängt. Es ist zwischen dieser Abhängigkeit und der Wirkung der charakteristischen Gruppen ein Vergleich betreffend Raumerfüllung usw. versucht worden.
2. Es ist die Plastizitätsveränderung der Kunstseide durch Feuchtigkeit mit Hilfe von Dehnungskurven ermittelt worden.
3. Die weiteren Versuche wurden mit natürlichen Fasern angestellt, deren Längenveränderung bei der Einwirkung von starker Natronlauge (Mercerisation) untersucht wurde. Es zeigten sich Maxima der Verkürzung bei ca. 20%igen Laugen, die sich bei niedrigerer Temperatur nach ungefähr 16%igen Laugen verschoben.
4. Es wurde der spezifische Einfluß der quellungsfördernden Ionen untersucht.

5. Es wurde festgestellt, daß das Glycerin einen quellungs- (verkürzungs-)mindernden Einfluß ausübt. Äthylalkohol scheint quellungsfördernd zu wirken.
6. Es ist geprüft worden, ob die Maxima, die bei verschiedenen Temperaturen bei der Mercerisation erhalten wurden, auch identisch sind mit der Konzentration, bei der die Viskosierung optimal stattfindet.

   Es hat sich ergeben, daß dies tatsächlich der Fall ist.

II. Oxydation von Kobaltosalzen mit gasförmigem Fluor.

Einleitung.

E. Brunner[1], Fr. Fichter und K. Humpert[2] haben in eingehenden Arbeiten gezeigt, daß durch die Einwirkung gasförmigen Fluors auf Kaliumbisulfat das bisher nur auf elektrochemischem Wege darstellbare Kaliumpersulfat erhalten werden kann und daß durch die Oxydation von Essigsäure bzw. Alkaliacetat mit Fluor sich eine rein chemische Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese durchführen läßt. Fr. Fichter kommt zum Schluß, daß zwischen der elektrochemischen und rein chemischen Oxydation kein prinzipieller Unterschied besteht. Da anodisch entwickelter ozonisierter Sauerstoff ein hohes Oxydationspotential besitzt, kann als gleichwertiges Oxydationsmittel nur Fluor in Betracht kommen, das in der Potentialtabelle unmittelbar neben Ozon steht.

Man hat lange geglaubt, daß gewisse besonders energische Oxydationseffekte, wie die oben erwähnte Persulfatbildung, der Platinanode vorbehalten seien. So bemerkt z. B. E. Müller[3] gelegentlich einer Beschreibung der Darstellung des Kobaltisulfats durch elektrochemische Oxydation, daß „ein anderer Weg zur Herstellung dieser Verbindung (Kobaltisulfat) nicht besteht".

---

[1] Helv. Chim. Acta **3**, 818 (1920).

[2] Dissertation Basel 1925 (noch nicht veröffentlicht). Helv. Chim. Acta **6**, 640, (1923)

[3] Elektrochemisches Praktikum, 4. Auflage, p. 211 (1924).

Auf Grund der Erfolge bei der rein chemischen Darstellung des Kaliumpersulfats und der Durchführung der Kolbeschen Synthese wurde die vorliegende Untersuchung in dem Bestreben unternommen, zu prüfen, ob die Darstellung einfacher Kobaltisalze mit Fluorgas möglich ist, und ob also auch in diesem Fall der Höherladung eines Kations Gleichwertigkeit zwischen der Wirkung der Platinanode und des Fluorgases als Oxydationsmittel besteht.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Kobaltosulfat und Kobaltofluorid, mit Salzen, deren Oxydation bisher nur auf elektrochemischem Wege gelungen war[1].

Die Apparatur.

Zur Darstellung des Fluors bedienten wir uns des Apparates nach Argo, Mathers, Humiston und Anderson[2], der nach Anbringung einiger Verbesserungen von K. Humpert[3] gelegentlich seiner Arbeit über Oxydationen mit gasförmigem Fluor verwendet worden war. Da der Apparat zur Elektrolyse einer Schmelze von reinem[4] Kaliumbifluorid zwischen Graphitanode und Graphitkathode mit Kupferdiaphragma in der Dissertation

---

[1] Betreffend Darstellung von Kobaltisulfat: H. Marshall in Ber. **24**, Ref., 938 (1891); Journ. Chem. Soc. **59**, p. 760ff. (1891); Gmelin-Kraut-Friedheim V, I, p. 239; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Liebig und Kopp (1891), p. 531. — Betreffend Darstellung von Kobaltifluorid: Gmelin-Kraut-Friedheim V, I, p. 246; Barbieri und Calzolari in Atti dei Lincei (5), **14**, I (1905), p. 464; C. B. **1905**, I, 1631.

[2] Journ. phys. Chem. **23**, 348 (1919); Trans. Amer. Electrochem. Soc. **35**, 335 (1919); **36**, 207 (1919). Ausführliche Beschreibungen bei: F. Meyer und W. Sandow (Ber. **54**, I, p. 759ff., 1921).

[3] Dissertation Basel 1925 (noch nicht veröffentlicht).

[4] Verunreinigungen, die durch eine geringe Löslichkeit des Kupferdiaphragmas hervorgerufen wurden, dürften für die Reinheit des Fluorgases bedeutungslos sein; doch sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß wir vor allem an der Anode eine in der Hitze grüne, nach dem Erkalten braune Kupferverbindung beobachten konnten, die vermutlich einer höheren Oxydationsstufe des Kupfers entspricht, und die den Gegenstand einer späteren Arbeit bilden wird.

K. Humpert sehr ausführlich beschrieben ist, sei hier nur etwas über neuerliche Abänderungen gesagt, die sich während der vorliegenden Versuche als zweckmäßig herausgestellt haben.

Während der bisherigen Arbeiten wurde es zuweilen als störend empfunden, daß das Fluor-Ableitungsrohr, das seitlich in die Wand des Anodenraumes eingesetzt war, sich bei lebhafter Gasentwicklung durch verspritztes Kaliumbifluorid verstopfte. Es ist nun dadurch Abhilfe geschaffen worden, daß die Ableitung des Fluors in vertikaler Richtung erfolgt durch Anbringung zahlreicher Löcher in dem kupfernen Befestigungsrohr für den Anoden-Graphitstab und durch eine verjüngte Durchführung dieses Rohres durch die Isolation der Anode gegen das Diaphragma.

Es stellte sich ebenso als zweckmäßig heraus, die aus dem Elektrolysierapparat kommende, das Fluorgas weiterleitende Kupferröhre durch eine in vielen Windungen herumgelegte Bleirohrschlange zu kühlen; denn das Kupferrohr leitet die Wärme des Schmelzkessels in die mit Fluorgas zu behandelnde Lösung, wodurch die Kristallisation der entstehenden Verbindungen beeinträchtigt wird.

Dort, wo das Einleitungsrohr in die zu oxydierende Lösung taucht, ist ihm ein ca. 5 mm weites Platinrohr angesetzt, so daß die Lösung nie in Berührung mit Kupfer kommt.

Zur Vermeidung von Verstopfungen bei eintretender Kristallisation wurde mit starker Rührung gearbeitet. Als Rührer diente ein kleiner Platinspatel, der mechanisch rasch gedreht wurde. So bot die Versuchsanordnung außerdem den Vorteil, daß die Gasblasen eine größere Fläche bis zur Flüssigkeitsoberfläche zurückzulegen hatten, also länger reagieren konnten, und daß überhaupt die Lösungen gleichmäßiger fluoriert und gekühlt wurden.

Die Salzlösungen befanden sich in einem großen Platintiegel[1], in den Einleitungsrohr und Rührer bis ca. 2 mm Abstand vom Boden hineinreichten.

---

[1] Von 56 mm Durchmesser und 62 mm Höhe.

1. Versuche zur Darstellung von Kobaltisulfat mit Hilfe von gasförmigem Fluor.

a) Qualitative Versuche.

Schon bei qualitativen Vorversuchen zeigte sich, daß es möglich ist, schwefelsaure Kobaltosulfatlösungen durch Einwirkung von Fluorgas bei Eiskühlung in Kobaltisalzlösungen überzuführen. So änderte eine bei Zimmertemperatur mit Kobaltosulfat gesättigte 8-norm. Schwefelsäure, in die in einem Platintiegel unter Eiskühlung Fluor eingeleitet wurde, innerhalb einer Stunde ihre Farbe vom Rot des Kobaltosalzes über Braun zum charakteristischen Dunkelblaugrün einfacher Kobaltisalze.

Versuche mit geringeren Schwefelsäurekonzentrationen, beispielsweise 5fach norm. Schwefelsäure, gaben dieselbe Erscheinung.

Des weiteren wurden die Versuchsbedingungen der elektrochemischen Darstellungsmethode nach E. Müller[1] auf ihre Verwendbarkeit für die Oxydation durch Fluor geprüft.

Eine 30° warme Lösung von 2,4 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 7,5 ccm H_2SO_4 (8-norm.) wurde unter langsamer Abkühlung auf 0° fluoriert. Die Lösung färbte sich erst braun, dann grün und erfüllte sich schließlich mit Kriställchen von seidenartigem Glanz[2]. Etwa 1,5 Stunden nach Beginn des Versuches war der Platintiegel von einem dicken, blaugrünen Kristallbrei erfüllt, der eine Verstopfung des Einleitungsrohres und damit zusammenhängende Fluorknallgasexplosionen im Innern des Fluorapparates bewirkte.

Es ist wichtig, die Konzentration an Kobaltosulfat in der zu oxydierenden Lösung möglichst hoch zu nehmen. Doch muß dabei vermieden werden, daß während der langsamen Abkühlung auf 0° Kobaltosalz auskristallisiert; bei Verwendung der Konzentrationen, die E. Müller zur elektrochemischen Darstellung vorgeschlagen hat, kam das gelegentlich vor. In Übereinstimmung mit E. Müller konnten wir feststellen, daß

[1] Elektrochemisches Praktikum, 4. Auflage, p. 211 (1924).

[2] Auch von Marshall, l. c., festgestellt.

die Kristalle des Kobaltisulfats die Form von dünnen, glänzenden Blättchen besitzen, während sie von H. Marshall als dünne, blaue Nadeln beschrieben werden. Moissan[1] beschreibt das Kobaltisulfat als fein kristallinisches, schön hellblaues Pulver, oft verklebt durch etwas Schwefelsäure.

Mit dem so dargestellten und später mit reineren Präparaten, die durch eine Herabsetzung der Konzentration an Kobaltosalz erhalten wurden, ließen sich folgende Reaktionen beobachten:

Reagens	Reaktion
verd. H_2SO_4 . . .	* in der Kälte mit grüner Farbe löslich; warm Zersetzung
konz. H_2SO_4 . . .	* löslich mit rotbrauner Farbe
verd. HNO_3 . . .	sofortige Zersetzung
konz. HNO_3 . . .	* löslich mit grüner Farbe; warm Rotfärbung
NaOH	* schwarzer Niederschlag
HCl	* löslich unter Zersetzung; Blaufärbung; Cl_2-Entwicklung
KJ	sofortige Jodabscheidung
H_2O	* eiskalt schnelle, warm sofortige Zersetzung
Eisessig	schwach löslich mit grüner Farbe
Glycerin	löslich mit rosenroter Farbe
C_2H_5OH	sofortige Zersetzung unter Rotfärbung
Äther	unlöslich; schnelle Zersetzung
CS_2	unlöslich; schnelle Zersetzung.

Die mit * bezeichneten Reaktionen wurden auch von H. Marshall beobachtet.

Bei der großen Unbeständigkeit des Salzes fiel uns auf, daß auch nach großem Verlust an Sauerstoff die blaugrüne Farbe noch erhalten bleibt. Wir konnten dies beobachten bei Vergleichsversuchen, bei denen die Sauerstoffgehalte sofort nach der Darstellung des Kobaltisalzes und nach 18stündiger Trocknung bestimmt wurden (Versuche C_1 und C_2 der nachfolgenden Tabelle über die Ergebnisse der quantitativen Versuche).

Bei Proben, die zur Befreiung von anhaftender Schwefelsäure mit Eisessig ausgewaschen und dann auf Ton[2] getrocknet wurden, trat nach kurzer Zeit plötzlicher, explosionsartiger Zerfall ein, besonders wenn sie mit Platin in Berührung kamen.

[1] Traité de chimie minérale, IV, 184.

[2] Sie waren dann infolge des Auswaschens frei von Fluorwasserstoff und konnten darum auf Ton gebracht werden.

b) Quantitative Versuche.

Chemisches.

Haben die Ergebnisse der qualitativen Versuche, insbesondere die Reaktionen, die mit den von H. Marshall beobachteten identisch verliefen, mit großer Deutlichkeit gezeigt, daß sich Kobaltisulfat gebildet hat nach der Gleichung

$$2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + F_2 = Co_2(SO_4)_3 + 2\,HF,$$

so soll doch auch die Möglichkeit der Bildung von Kobaltesulfat

$$CoSO_4 + H_2SO_4 + F_2 = Co(SO_4)_2 + 2\,HF$$

nicht außer acht gelassen werden.

Die Entscheidung der Frage nach der Bildung der einen oder andern Oxydationsstufe liegt bei den quantitativen Versuchen. Doch sei schon hier bemerkt, daß wir auf Schwierigkeiten gestoßen sind, die die Genauigkeit der Analysen beeinträchtigten, die aber schwerlich zu eliminieren sein werden:

Das ist einmal die Unmöglichkeit, bei der Unbeständigkeit des Präparates es unzersetzt mit dem höchsten erreichten Oxydationswert zur Analyse zu bringen, ein Umstand, der sich in der Unregelmäßigkeit der ermittelten Sauerstoffwerte ausprägt. Sodann ist es aber auch ohne große Einbuße an Oxydationskraft nicht möglich, das Salz von der Mutterlauge vollständig zu befreien. Wo dies durch Auswaschen mit Eisessig gelang, war dafür die Zerfallsgeschwindigkeit so gestiegen, daß es nur durch große Beschleunigung aller Vorbereitungen gelang, das getrocknete Salz unverändert in die Kaliumjodidlösung zu bringen.

Ein weiterer Umstand mußte bei der Wertung der Analysenresultate berücksichtigt werden: Das ist die Inhomogenität auch äußerlich homogen erscheinender Präparate bezüglich des Grades der Befreiung von Mutterlauge im Gegensatz zu den Sauerstoffwerten, die bei verschiedenen gleichzeitig entnommenen Proben eines Versuches recht gut übereinstimmten. Das kommt wohl

daher, daß der Prozentgehalt an Sauerstoff viel niedriger ist als die andern, speziell die Sulfatgehalte.

Aus diesem Grunde wurden bei einigen Versuchen Kobalt-, Sauerstoff- und Sulfat-ion-Bestimmungen in derselben Probe durchgeführt.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß andere Verunreinigungen des Präparates als solche durch Schwefelsäure und Kobaltosulfat durch qualitative Reaktionen nicht nachgewiesen werden konnten.

Das ist wichtig im Hinblick auf folgende Schwierigkeiten: Die durch Fluor hergestellten Kobaltisulfatpräparate enthalten natürlicherweise Fluorwasserstoff; außer der freien Flußsäure sind aber auch Kobaltofluorid und Kobaltifluorid möglicherweise vorhanden. Glücklicherweise ist das sogenannte „Alundum" der Firma Norton Company, Worcester (Mass.), U.S.A. widerstandsfähig gegen Fluorwasserstoff; wir saugten zunächst im Alundumfiltertiegel ab und trockneten dann auf einer porösen Alundumschale.

Außer den Fluoriden war Rücksicht zu nehmen auf die Fluorsulfonsäure und ihre Salze und auf Perschwefelsäure und Persulfate, die alle bei der Einwirkung von Fluor auf Sulfate entstehen.

Doch fanden wir in den zur Analyse fertig abgesaugten Präparaten weder Fluoride noch Fluorsulfonate noch Persulfate.

Analysenmethode.

Der Analysengang war, wenn alle Bestimmungen in einer Portion vorgenommen wurden, der folgende:

Eine abgewogene Menge des Präparates wurde in überschüssige Kaliumjodidlösung eingetragen. Das sofort ausgeschiedene Jod wurde titriert mit Natriumthiosulfat zur Bestimmung des Sauerstoffs.

Es wurde versucht, in derselben Lösung die überschüssige Säure durch Normal-Natronlauge zu titrieren. Da die ge-

bräuchlichen Indikatoren wegen der Eigenfarbe des Kobaltosalzes nicht verwendbar waren, wurde die NaOH-Menge bestimmt, die gerade Spuren einer Fällung von Kobaltohydroxyd hervorrief. Die auf diesem Wege ermittelten Zahlen zeigten jedoch zu geringe Übereinstimmung, um als Unterlagen für spätere Berechnungen dienen zu können. Nach der Bestimmung der Gesamt-Sulfationen als $BaSO_4$ und Fällung des überschüssig angewandten $BaCl_2$[1] durch Schwefelsäure wurde die Lösung zur Vertreibung des Chlor- und Jodwasserstoffs[1] zur Trockene eingedampft. Die trockene Substanz wurde sodann mit 50—80 ccm 25%igem Ammoniak versetzt und mit ca. 1 Ampere, entsprechend einer Klemmenspannung von 3—4 Volt, elektrolysiert, wodurch sich das Kobalt als Metall in reiner Form abschied.

Zur Durchführung und Berechnung der Analysen ist folgendes zu bemerken:

Man kann sich darauf beschränken, das Gesamt-Co und das SO_4'' zu bestimmen und ihre Werte mit den nach der Formel $Co_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ berechneten zu vergleichen; so verfuhr unseres Wissens Marshall. Angesichts der Tatsache, daß die Präparate stets durch anhaftende Lösung verunreinigt sind, erschien es uns richtiger, die Verhältnisse von Co : O und : SO_4'' aus den Analysenzahlen zu ermitteln; diese Rechnungsmethode ist einerseits unabhängig von vorhandenen fremden Verunreinigungen (H_2SO_4, Wasser usw.), und andererseits ist sie viel schärfer, insofern das Verhältnis Co : O = 2 : 1 des Kobaltisulfats sich sofort stark verschiebt, sobald die Zersetzung begonnen hat.

Wie aus den Versuchszahlen ersichtlich, wurden die höchsten Werte an Sauerstoff bezüglich des Kobaltgehaltes erzielt bei den Versuchen B, E und J. Wenn man die Beseitigung der anhaftenden Schwefelsäure mit in Betracht zieht, ist B und J der Vorzug zu geben. Es ist also vorteilhaft, die an $CoSO_4$ gesättigte Lösung nach B bei Eiskühlung, die weniger gesättigte

[1] Zur Vermeidung von Störungen bei der nachfolgenden Elektrolyse.

* lg Titre: 98806.
** lg Titre: 00608.

Über-

Versuch	Versuchsanordnung	Substanz I zur Co- und O-Bestimmung	Co in Gramm	Thiosulfat ccm	Thiosulfa ccm
A 1	Lösung von 24 g $CoSO_4$/125 cbcm 8 n H_2SO_4. Trocknung: Alundum. Kühlung: Eis. Dauer der Trocknung:	0,9600	0,1108	14,90*	14,5
2	bei Versuch 2 $^1/_2$ Stunde länger als bei Versuch 1	0,7858	0,0936	13,30*	12,9
B 1	Anordnung wie bei A. Trocknung auf Alundum und Tonteller	0,7390	0,1053	15,55*	15,1
2	. . . . .	0,7008	0,1045	14,55*	14,1
C 1	Konzentrationen und Kühlung wie vorher. Präparat wurde mit eiskaltem Wasser ausgewaschen	1,0525	0,1610	15,30*	14,9
2	Probe 2 nach 18stündiger Trocknung auf Alundum analysiert	1,4510	0,2435	13,90*	13,5
D	Konzentration und Kühlung wie vorher. Trocknung auf Alundum und Tonteller	0,8220	0,1110	13,65*	13,2
E	Lösung von 24 g $CoSO_4$/150 ccm 8 n H_2SO_4. Trocknung auf Alundum und Tonteller. Eiskühlung	1,3450	0,1326	20,07*	19,5
F	Konzentration und Kühlung wie bei E. Trocknung auf Alundum . . .	0,6789	0,0552	7,30*	7,4
G 1	Konzentration und Kühlung wie bei E und F. Trocknung auf Alundum	1,7290	0,1375	20,27*	19,7
2	. . . . .	1,4929	0,1602	20,90*	20,3
H	Konzentration und Kühlung wie bei E bis G. Präparat auf Tonteller getrocknet, mit Eisessig gewaschen .	0,3875	0,0610	7,19**	7,2
J	Konzentration wie bei E bis H. Kühlung: Eis und nach beginnender Kristallisation Eis/Kochsalz. Trocknung auf Alundum	2,8418	0,3045	44,45**	45,0
	Berechnet für $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	—	—	—	—

sicht.

Dauer der Fluorierung: 3—5 Stunden bei 50—80 ccm Lösung.

O in Gramm	Substanz II (SO_4-Bestimmung)	$BaSO_4$ in Gramm	SO_4 in Gramm in Substanz I	Verhältnis Co	Verhältnis O	Verhältnis SO_4	Co %	O %	SO_4 %
0,0116	0,6588	0,6380	0,3825	2,6	1	5,5	11,5	1,2	39,8
0,0104	0,6588	0,6380	0,3131	2,5	1	5,0	11,9	1,3	39,8
0,0121	0,7480	0,7162	0,2911	2,4	1	4,0	14,3	1,6	39,4
0,0113	0,7480	0,7162	0,2761	2,5	1	4,1	14,9	1,6	39,4
0,0119	0,2728	0,2712	0,4305	3,7	1	6,0	15,3	1,1	40,9
0,0108	0,2728	0,2712	0,5931	6,1	1	9,1	16,8	0,8	40,9
0,0106	0,8967	0,8672	0,3271	2,8	1	5,1	13,5	1,3	39,8
0,0156	1,2015	1,1166	0,5143	2,3	1	5,5	12,4	1,2	38,2
0,0059	wie I	0,5766	0,2373	2,5	1	6,7	8,1	0,9	34,5
0,0158	1,4278	1,2988	0,6471	2,4	1	6,8	8,0	0,9	37,4
0,0163	1,4278	1,2988	0,5588	2,7	1	5,7	10,7	1,1	37,4
0,0058	0,4668	0,4380	0,1496	2,8	1	4,3	15,7	1,5	38,6
0,0361	wie I	2,0828	0,8570	2,3	1	4,0	10,7	1,3	30,2
—	—	—	—	2	1	3	16,15	2,19	39,45

Lösung nach J bei Eis-, und nach Beginn der Kristallisation abschließender Eis-Kochsalzkühlung zu fluorieren. Das letztere Verfahren scheint uns aber wegen der Vermeidung der Kristallisation von $CoSO_4 + 7\,H_2O$ und wegen der bei größerer Verdünnung gleichmäßigeren Fluorierung den Vorzug der größeren Versuchssicherheit zu bieten.

Die Wahl des Trocknungsmaterials — Alundum oder Ton — scheint nach den Versuchsergebnissen ohne größere Bedeutung zu sein. Doch empfiehlt es sich, möglichst poröses Alundum zu verwenden und eine Trocknung auf Ton erst sekundär vorzunehmen.

Bei der großen Unbeständigkeit des Präparates ist es wohl ausgeschlossen, ein vollkommen einwandfreies Kobaltisulfat-18-Hydrat zur Analyse zu bringen. Deshalb kritisiert auch H. Moissan[1] die von Marshall aufgestellte Formel $Co_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$ mit den Worten: „Le sulfate cobaltique ne présente jamais une composition rigoureuse et l'on ne saurait dire au juste si les 18 molécules d'eau qui lui sont attribuées ne doivent pas se réduire à 16, ainsi que Delacharbonny l'a montré pour le sulfate d'aluminium cristallisé."

Wollen wir uns zum Schluß ein Bild machen von der Darstellung des Kobaltisulfats mit Hilfe von Fluor, so lassen sich verschiedene Gleichungen formulieren:

Entweder fassen wir den Vorgang als Ionenumladung auf und schreiben

$$Co^{\cdot\cdot} + F = Co^{\cdot\cdot\cdot} + F'$$

oder als eine richtige Oxydation, im Sinne der Gleichung

$$2\,CoSO_4 + H_2SO_4 + F_2 = Co_2(SO_4)_3 + 2\,HF;$$

die Notwendigkeit der Gegenwart freier Schwefelsäure kann aber auch mit Ionen formuliert werden, nach

$$2\,Co^{\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' - 2\,H^{\cdot} + F_2 = 2\,Co^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,F'.$$

Die Wahl der Schreibweise ist frei, sie hängt nur ab von dem Zusammenhang, in dem die Reaktion betrachtet wird.

[1] Traité de Chimie minérale, IV, 184.

Versuche zur Alaunbildung.

Eine Kobaltilösung wurde versetzt mit festem $(NH_4)_2SO_4$ bei Eiskühlung. Nach 10 Minuten entsteht ein in der Lösung graugrün erscheinender, nach dem Abfiltrieren im Gooch-Tiegel graubraun erscheinender Niederschlag. Dieser wird beim Trocknen auf Alundum heller und erscheint an einzelnen Stellen wie fein verteiltes $CoSO_4$ gefärbt. Die noch feuchte Substanz gibt mit NaOH einen schmutziggrünen Niederschlag; beim Kochen entweicht NH_3; mit KJ-Lösung schwache Jod-Ausscheidung; mit HCl erwärmt entweicht sofort Cl_2: Die Lösung nimmt die Farbe einer Kobaltolösung an.

II. Versuche zur Darstellung von Kobaltifluorid mit Hilfe von gasförmigem Fluor.

Die Versuche wurden ausgeführt durch Einleiten von Fluor in eine kaltgesättigte Lösung von Kobaltocarbonat in ca. 30%iger Flußsäure, die sich in einem Platintiegel von ca. 30 mm Durchmesser und 50 mm Höhe befand.

Der Kobaltgehalt wurde durch Elektrolyse bestimmt zu: 0,3405 g Co in 5 ccm Lösung, entsprechend einem Gehalt von 111,9 g CoF_2 pro Liter (2,31-normal). Die Bildung von Kobaltiion wurde jodometrisch ermittelt.

Vollständige Oxydation zu Kobaltifluorid entspräche einem Verbrauch von: 57,74 ccm $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfatlösung = *56,18 ccm* der vorhandenen (mit dem lg.-Titre: 98806):

1. Versuchsreihe.

Eiskühlung. Aus 16 ccm Kobaltofluorid-Lösung wurden zur Sauerstoffbestimmung halbstündlich je 5 ccm entnommen.

Nach Stunden	Ausbeute an $Co^{\cdots}$ in Prozenten der Theorie	Kubikzentimeter Thiosulfatlösung
0,5	3,83	2,15
1,0	7,26	4,08
1,5	6,09	3,42

2. Versuchsreihe.

Eiskühlung. Je 5 ccm Kobaltofluorid-Lösung wurden oxydiert.

Dauer der Fluorierung	Ausbeute an $Co^{\cdots}$ in Prozenten der Theorie	Kubikzentimeter Thiosulfatlösung
1 Stunde	9,35	5,25
2 Stunden	8,15	4,58
3 Stunden	7,42	4,17

3. Versuchsreihe.

Kühlung durch Eis/Kochsalzmischung. Je 5 ccm Kobaltofluoridlösung wurden oxydiert.

Dauer der Fluorierung	Ausbeute an $Co^{\cdots}$ in Prozenten der Theorie	Kubikzentimeter Thiosulfatlösung
1,0 Stunde	9,22	5,18
2,5 Stunden	12,05	6,75
3,0 Stunden	9,7	5,45
8,5 Stunden	64,17	36,05

Bei diesen Versuchen hatte sich nach ca. 8 Stunden eine grüne Lösung gebildet und an der Wandung des Platintiegels eine festhaftende chromgrüne Haut abgesetzt[1].

4. Versuchsreihe.

Kühlung durch Eis/Kochsalzmischung. Aus ca. 55 ccm Kobaltofluoridlösung wurden in verschiedenen Zeitintervallen

[1] Diese Beobachtungen entsprechen der Beschreibung von Barbieri und Calzolari, Atti Accademia dei Lincei [5] **14**, I, 464 (1905); C. 1905, I, 1631: „Chromgrünes Pulver".

während der Fluorierung je 5 ccm zur Sauerstoffbestimmung entnommen.

Nach Stunden	Ausbeute an $Co^{\cdots}$ in Prozenten der Theorie	Kubikzentimeter Thiosulfatlösung
1	1,6	0,9
2	3,97	2,23
3	5,25	2,95
4	5,04	2,83
6	5,7	3,2
8	7,65	4,3
10	4,9	2,75
12	6,14	3,45

Wie aus dieser Versuchsreihe zu entnehmen ist, stellt sich nach etwa 3 Stunden ein Gleichgewichtszustand ein; vielleicht zwischen der Kobaltifluoridbildung und der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Die Verschiebung dieses Gleichgewichts nach der Seite der Kobaltbildung könnte möglich sein durch Erhöhung der Säurekonzentration. Da aber die Löslichkeit des Kobaltofluorids bei Erhöhung der Flußsäurekonzentration sehr stark abnimmt infolge der Bildung von $CoF_2 \cdot 5\,HF \cdot 6\,H_2O$, kristallisierte während der langen Oxydationszeit ein Teil des Kobaltofluorids wieder aus. So auch bei Versuchsreihe 4, wo sich nach 8stündiger Fluorierungsdauer das Einleitungsrohr mit Kobaltofluoridkristallen verstopfte.

Das bessere Endergebnis der 3. Versuchsreihe ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß bei der geringen verwendeten Lösungsmenge sich die Flußsäurekonzentration während des Versuches aus der Reaktion $H_2 + F_2 = 2\,HF$ schnell genug ergänzen konnte, um die Bildung von Kobaltifluorid zu gestatten.

Erfahrungsgemäß geben schwefelsaure Lösungen mit Fluorgas kein Wasserstoffperoxyd, so daß der bessere Effekt bei der Darstellung von Kobaltisulfat sich aus dieser Eigentümlichkeit leicht erklärt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es ist gelungen, eine konzentrierte schwefelsäurehaltige Kobaltosulfatlösung durch Einleiten von gasförmigem Fluor in Kobaltisulfatlösung überzuführen, daraus das Kobaltisalz kristallin abzuscheiden und zu analysieren.

1a. Es sind einige neue qualitative Reaktionen des Kobaltisulfats beobachtet worden.

2. Es wurde versucht, einen Kobaltialaun durch Einrühren von festem Ammoniumsulfat in Kobaltisulfatlösung darzustellen. Es stellte sich heraus, daß der auf diese Weise erhaltene Alaun zu unbeständig ist, um ihn zur Analyse zu bringen.

3. Es ist gelungen, eine Kobaltofluoridlösung durch Fluor zu Kobaltifluoridlösung zu oxydieren. Die ausgeschiedenen Mengen fester Substanz waren zur Analyse unzureichend.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Wolfmann, bin geboren am 30. Oktober 1900 als Sohn des Chemikers Julius Wolfmann und seiner Frau Emmi geb. Strauß (beide wohnhaft zu Berlin-Steglitz, Schloßstraße 69) in Groß-Mochbern bei Breslau (Preußen).

Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Paulsen-Realgymnasium zu Berlin-Steglitz, das ich im August 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg und der Universität Berlin hörte ich bei den Herren Dessoir, A. Engler, v. Guttenberg, Haberlandt, Häntzschel, K. A. Hofmann, Kurlbaum, H. Liebermann, Miethe, W. Nernst, Pompeckj, R. Pschorr, Reisenegger, Schaarschmidt, Schuberg, Simonis, Tannhäuser, Wirth.

Nach Ablegung des Verbandsexamens an der Technischen Hochschule Charlottenburg im Sommer 1923 arbeitete ich am Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie zu Berlin-Dahlem unter Leitung von Prof. R. O. Herzog an meiner Dissertation „Beiträge zum Studium der Quellung“ bis zum Sommer 1925, sodann seit September 1925 in Basel unter Leitung von Prof. Fr. Fichter an einer Zusatzarbeit „Oxydation von Kobaltosalzen mit gasförmigem Fluor“.

Allen meinen Lehrern, besonders den beiden letztgenannten Herren und ihren Assistenten Dr. Gaebel und Dr. K. Humpert für die liebenswürdige Förderung meiner Arbeiten meinen aufrichtigsten Dank.